



0420 08-29-01  
PATENT  
Attorney Docket No. 212865 #2

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:

Kurita et al.

Application No. 09/921,358

Filed: August 2, 2001

Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

For: FLEXIBLE METAL-CLAD LAMINATE AND PROCESS FOR  
PREPARING THE SAME

**CLAIM OF PRIORITY**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

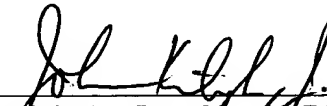
Dear Sir:

In accordance with the provisions of 35 USC 119, Applicants claim the priority of the application:

Application No. 2000-237389, filed in Japan on August 4, 2000.

A certified copy of the above-listed priority document is enclosed.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
John Kalyk, Jr., Reg. No. 30,763  
One of the Attorneys for Applicant(s)  
LEYDIG, VOIT & MAYER, LTD.  
Two Prudential Plaza, Suite 4900  
180 North Stetson  
Chicago, Illinois 60601-6780  
telephone: (312) 616-5600  
facsimile: (312) 616-5700


Date: August 27, 2001

**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that this CLAIM OF PRIORITY (along with any documents referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service, on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Date: August 27, 2001

Priority Claim (Rev. 07/10/2001)

  
\_\_\_\_\_



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月 4日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-237389

出 願 人

Applicant(s):

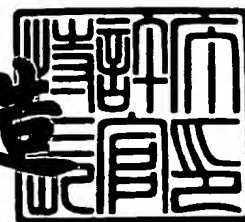
東洋紡績株式会社



2001年 8月 3日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3070016

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN00-0506

【提出日】 平成12年 8月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05H 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 栗田 智晴

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 犬飼 忠司

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第221305号

【出願日】 平成11年 8月 4日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フレキシブル金属積層体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属箔の片面に N-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率が 1 % 以上であることを特徴とする縮合型高分子から得られる耐熱性樹脂フィルム層が形成されてなるフレキシブル金属積層体。

【請求項 2】 請求項 1 記載のフレキシブル金属積層体において、耐熱性樹脂フィルム層が有機溶剤可溶性の縮合型高分子からなり、かつ、該耐熱性樹脂フィルムの N-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率が、積層後 1 % 以上になることを特徴とするフレキシブル金属箔積層体。

【請求項 3】 端裂抵抗（フィルム厚  $20\ \mu\text{m}$ ）が  $15\ \text{Kg}$  以上、 $200^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱した時の寸法変化率が 0.1 % 以下であることを特徴とする耐熱性樹脂フィルム層が形成されてなる請求項 1 及至 2 のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体。

【請求項 4】 半田耐熱が  $350^\circ\text{C}$  以上、金属層と耐熱性樹脂フィルム層との接着強度が  $80\ \text{g/mm}$  以上、カールの曲率半径が  $15\ \text{cm}$  以上であることを特徴とする請求項 1 及至 3 のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体。

【請求項 5】 耐熱性樹脂フィルム層の水酸化ナトリウム水溶液（40 %）に  $25^\circ\text{C}$  で 100 時間浸漬後の弾性率保持率が、40 % 以上であることを特徴とする請求項 1 及至 4 のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体。

【請求項 6】 下記工程（A）、（B）、及び（C）を含む請求項 1 及至 5 のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

（A）金属箔に耐熱性樹脂溶液を塗布・初期乾燥させ、残存溶剤率を 10～40 重量%とする工程。

（B）前記金属箔を、塗布面と非塗布面が接触しない様に巻き取り、巻物とする工程。

（C）前記巻物を熱処理する工程。

【請求項 7】 前記初期乾燥を、耐熱性樹脂溶液に使用する溶媒の沸点より  $70^\circ\text{C}$  及至  $130^\circ\text{C}$  低い温度で行うことを特徴とする請求項 6 記載のフレキシブル金

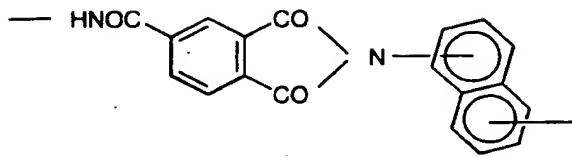
【請求項 8】 前記熱処理を、減圧下、及び／又は不活性ガス雰囲気中、塗布した樹脂層の不溶率が 1 %～99 %になるよう脱溶剤しながら行うことを特徴とする請求項 6 及至 7 のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

【請求項 10】 前記巻き取り時に、塗布面を外側にし、積層物両端の塗布面における樹脂溶液の未塗工部分に該積層物とは異なる素材のテープをはさみこむこと、及び／又は積層物両端部の表裏をテープで包み込むことを特徴とする請求項 6 及至 9 のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

【請求項 12】 前記耐熱性樹脂が下記一般式（1）、及び／又は下記一般式（2）を構成単位として含むことを特徴とする請求項 6 及至 11 のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は同じであっても異なってもよく、それぞれ水素もしくは炭素数1～4のアルキル基を示す。)

【化 2】



式 (2)

【請求項 13】 請求項 6 及至 12 のいずれかに記載の方法により製造されるフレキシブル金属積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は寸法安定性、耐熱性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）や接着性などに優れるフレキシブルプリント基板に供するフレキシブル金属積層体、及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、金属箔に耐熱性樹脂溶液を連続的に塗布、初期乾燥した後、巻物状で熱処理して成る寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、接着性に優れるフレキシブル金属積層体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来のフレキシブルプリント基板用のフレキシブル金属積層体は、ポリイミドフィルムと金属箔とをエポキシ樹脂やアクリル樹脂などの熱硬化型の接着剤によって貼りあわせたものであった。この熱硬化型接着剤で貼りあわせたフレキシブルプリント基板は、接着剤の熱的特性がポリイミドフィルムの性能に比べ著しく劣る為に、チップオンフレキなどへの適用が制限されたり、半田工程で「ふくれ」や「剥がれ」などを生ずるという問題点があった。また、加工時、熱圧着などの熱履歴を加えると、基板のカールやねじれなどを生じて、後の打ち抜き加工が不可能となるなどの欠点があった。

【0003】

これらの問題を解決する為に、接着剤無しで絶縁基板に直接、金属箔を形成す

る技術が検討されてきた。例えば、特開平 0 2 - 9 8 9 9 4 号公報にはポリイミドフィルムにスパッター法で、特開昭 6 2 - 1 8 1 4 8 8 号公報には蒸着法で、特開昭 5 7 - 1 8 3 5 7 号公報にはイオンプレーティング法でそれぞれ金属層を形成した後、回路パターンの形成を行う技術が提案されている。しかしながら、いずれの方法も製造コストが高いという欠点をかかえており、又、ポリイミドフィルムと導体との接着性が不十分であるという問題点があった。すなわち、形成パターンの強度を上げる目的で行うパターン上への電解メッキ工程においてパターン剥離がおこったり、1 0 0℃程度の温度に長時間さらすと導体とポリイミドフィルムとの接着性が低下するなどという欠点があった。

## 【0 0 0 4】

より安価に接着剤層のないフレキシブルプリント基板を成形する為に、特開昭 5 7 - 5 0 6 7 0 号公報や特開昭 5 7 - 6 6 6 9 0 号公報、特開昭 6 0 - 1 5 7 2 8 号公報などにおいてはポリイミド系溶液を金属箔に直接塗布する方法が提案されている。しかしながらこのような方法で得られたフレキシブル金属積層体は溶媒の体積収縮や樹脂と銅箔との熱膨張係数の差などにより内部応力が発生し、樹脂層を内側にして基板がカールするという問題があった。この様なカールを矯正する目的で特開昭 5 5 - 7 5 2 8 9 号公報や特開昭 5 4 - 1 1 1 6 7 3 号公報、特開昭 5 4 - 3 1 4 8 0 号公報などでは高温での熱処理、乾燥や硬化時の基板の延伸処理、或いは円筒状ドラムに巻き付け熱処理するなどの方法が検討されているが、いずれの方法もカール矯正が不十分であり、又、連続的に生産する場合、生産性が低下したり高価な設備が必要になるため、製造コストも高くなるという欠点があった。更には、ポリイミド系溶液を直接塗布・乾燥する上記の様な方法では、耐アルカリ性が不十分な為、例えばインクジェットプリンター用途等、フレキシブルプリント配線板として適用できない用途も多かった。

## 【0 0 0 5】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上記の課題を解決する為になされたものであり、耐熱性樹脂溶液を金属箔に直接塗布、乾燥することで耐熱性や寸法安定性、接着性、耐薬品性、耐アルカリ性等に優れ、かつカールのないフレキシブルプリント基板用の金属

積層体を安価に製造しようとするものである。

【0006】

【課題を解決する為の手段】

本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究した結果、金属箔に耐熱性樹脂溶液を連続的に塗布、乾燥してフレキシブル金属積層体を製造するに際し、一定量以上の溶剤を残したまま、一旦巻き取り、更に脱溶剤と樹脂の架橋反応をコントロールしながら熱処理することで、耐熱性や寸法安定性、耐薬品性、接着性などの特性に優れ、又、耐アルカリ性にも優れる、カールのないフレキシブル金属積層体を安価に製造できることを見いだした。即ち、本発明は以下の様な構成からなる。

(1) 金属箔の片面にN-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率が1%以上99%以下であることを特徴とする縮合型高分子から得られる耐熱性樹脂フィルム層が形成されてなるフレキシブル金属積層体。

(2) 金属箔の片面に有機溶剤可溶性の縮合型高分子から得られる耐熱性樹脂フィルム層を積層してなるフレキシブル金属積層体において、耐熱性樹脂フィルム層のN-メチル-2-ピロリドンに対する不溶率が積層後1%以上になることを特徴とするフレキシブル金属箔積層体。

(3) 端裂抵抗(フィルム厚20 $\mu$ m)が15Kg以上、200℃で30分間加熱した時の寸法変化率が0.1%以下であることを特徴とする耐熱性樹脂フィルム層が形成されてなる(1)及至(2)のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体。

(4) 半田耐熱が350℃以上、金属層と耐熱性樹脂フィルム層との接着強度が80g/mm以上、カールの曲率半径が15cm以上であることを特徴とする(1)及至(3)のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体。

(5) 耐熱性樹脂フィルム層の水酸化ナトリウム水溶液(40%)に25℃で100時間浸漬後の弾性率保持率が、40%以上であることを特徴とする(1)及至(4)のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体。

(6) 下記工程(A)、(B)、及び(C)を含む(1)及至(5)のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。



(A) 金属箔に耐熱性樹脂溶液を塗布・初期乾燥させ、残存溶剤率を10～40重量%とする工程。

(B) 前記金属箔を、塗布面と非塗布面が接触しない様に巻き取り、巻物とする工程。

(C) 前記巻物を熱処理する工程。

(7) 前記初期乾燥を、耐熱性樹脂溶液に使用する溶媒の沸点より70℃及至130℃低い温度で行うことを特徴とする(6)記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

(8) 前記熱処理を、減圧下、及び／又は不活性ガス雰囲気中、塗布した樹脂層の不溶率が1%～99%になるよう脱溶剤しながら行うことを特徴とする(6)及至(7)のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

(9) (C)において、減圧乾燥し、残存溶剤率を5重量%以下にすることを特徴とする(6)及至(8)のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

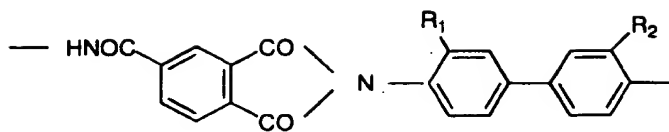
(10) 前記巻き取り時に、塗布面を外側にし、積層物両端の塗布面における樹脂溶液の未塗工部分に該積層物とは異なる素材のテープをはさみこむこと、及び／又は積層物両端部の表裏をテープで包み込むことを特徴とする(6)及至(9)のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

(11) 前記耐熱性樹脂が有機溶剤に可溶なポリイミド、及び／又はポリアミドイミドであることを特徴とする(6)及至(10)のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

(12) 前記耐熱性樹脂が下記一般式(1)、及び／又は下記一般式(2)を構成単位として含むことを特徴とする(6)及至(11)のいずれかに記載のフレキシブル金属積層体の製造方法。

【0007】

【化 3】

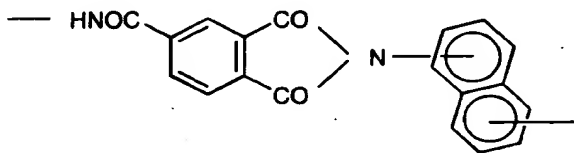


式 (1)

(式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は同じであっても異なってもよく、それぞれ水素もしくは炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

【0008】

【化 4】



式 (2)

(13) (6) ～ (12) のいずれかに記載の方法により製造されるフレキシブル金属積層体。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる耐熱性樹脂は金属箔と同等の熱膨張係数を有し、耐熱性に優れるものであれば基本的にはどのような樹脂を用いてもよいが、好ましくは重縮合反応により得られる芳香族ポリイミド及び／又は芳香族ポリアミドイミドである。芳香族ポリイミドや芳香族ポリアミドイミドの製造は通常の方法で合成することができ、例えば、イソシアネート法、酸クロリド法、低温溶液重合法、室温溶液重合法などである。

【0010】

芳香族ポリイミドに用いる原料としては、以下に示す様なものがあげられる。酸成分としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ピフエニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ジフェニル

スルホン 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸、ナフタレン - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボン酸、, ナフタレン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸、ナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸などの一無水物、二無水物、エステル化物などが単独、或いは 2 種以上の混合物として用いることができる。また、アミン成分としては P - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、2, 6 - トリレンジアミン、2, 4 - トリレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、3, 3' - ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3' - ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルヘキサフルオロイソプロピリデン、P - キシレンジアミン、m - キシレンジアミン、1, 4 - ナフタレンジアミン、1, 5 - ナフタレンジアミン、2, 6 - ナフタレンジアミン、2, 7 - ナフタレンジアミン、O - トリジン、2, 2' - ビス (4 - アミノフェニル) プロパン、2, 2' - ビス (4 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4' - ビス (3 - アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フ

エニル] ヘキサフルオロプロパン、或いはこれらに対応するジイソシアネートなどの単独或いは2種以上の混合物を用いることができる。また、これら酸成分、アミン成分の組み合わせで別途重合した樹脂を混合して使用することもできる。

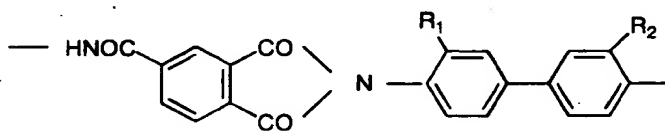
## 【0011】

芳香族ポリアミドイミドに用いる原料としては、酸成分としてトリメリット酸無水物、ジフェニルエーテル-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ジフェニルスルホン-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ナフタレン、1, 2, 4-トリカルボン酸無水物などのトリカルボン酸無水物類が単独或いは混合物として、アミン成分としてはポリイミド同様のジアミン、或いはジイソシアネートの単独、或いは混合物があげられる。また、これら酸成分、アミン成分の組み合わせで別途重合した樹脂を混合して使用することもできる。

## 【0012】

耐熱性や耐薬品性、耐アルカリ性、熱膨張係数（寸法変化率）、巻物状での成形加工性、及び製造コストなどの面から特に好ましい耐熱性樹脂は有機溶剤に可溶な芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドで、より好ましくは下記一般式（1）、或いは（2）で示される構造単位を含有する芳香族ポリアミドイミドである。

## 【化5】

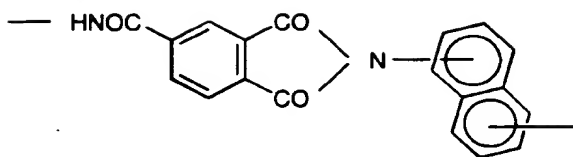


式（1）

（式中、R1、R2は同じであっても異なってもよく、それぞれ、水素もしくは炭素数1～4のアルキル基を示す。）

## 【0013】

【化 6】



式 (2)

【0014】

本発明で用いる耐熱性樹脂溶液の溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチルウレア、スルホラン、ジメチルスルホオキシド、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどで、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンである。また、これらの一部をトルエン、キシレンなどの炭化水素系有機溶剤、ジグライム、トリグライム、テトラヒドロフランなどのエーテル系有機溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶剤で置き換えることも可能である。

【0015】

本発明で用いられる耐熱性樹脂の分子量は、N-メチル-2-ピロリドン中、30℃での対数粘度にして0.3から2.5dl/gにあるものが好ましく、より好ましくは1.0から2.0dl/gである。対数粘度が0.3dl/g以下では折り曲げ性や基材の端裂抵抗などの機械的特性が不十分であり、また、2.0dl/g以上では接着強度が不足し、又、溶液粘度が高くなる為、成形加工が困難となる。

【0016】

また、本発明で用いる芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドにおいて耐熱性や熱膨張係数を損なわない範囲で、酸成分としてアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサン-4,4',-ジカルボン酸、ブタン-1,2,4-トリカルボン酸、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸などの脂肪族や脂環族のジカルボン酸、ポリカルボン酸、及びこれらの一無水物や二無水物、エステル化物などを、又

、アミン成分として、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、4、4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、シクロヘキサン-1，4-ジアミン、ジアミノシロキサンなどの脂肪族や脂環族ジアミン或いはこれらに対応するジイソシアネートを単独あるいは2種以上の混合物として用いても良い。また、これら酸成分、アミン成分の組み合わせで別途重合した樹脂を混合して使用することもできる。

## 【0017】

本発明において、金属箔に耐熱性樹脂溶液を塗布、乾燥（以下初期乾燥工程）した後、巻き取り、巻物状で熱処理・乾燥（以下、熱処理・脱溶剤工程）して、フレキシブル金属積層体を製造するに際し、初期乾燥後の残存溶剤量、即ち、巻物状で熱処理・脱溶剤する際の残存溶剤量は少なくとも10重量%は必要であり、できるだけ多い方がカールの少ないフレキシブルプリント配線板を製造することができる。残存溶剤量とは塗布、初期乾燥後の溶剤を含んだ樹脂系中の溶剤量をさし、実施例に示す数式〔数2〕で表されるものである。残存溶剤量が10重量%より少ないと、本発明の処理条件においては、溶剤の体積収縮に伴う内部応力を緩和することができず、基板のカールをなくすことはできない。

## 【0018】

又、残存溶剤量の多い方が、金属積層体のカールは少なくなるが、逆に多すぎると巻き取り時、塗布した樹脂層が流れ出したり、粘着したりするので好ましくない。樹脂の種類にもよるが、巻き取り時の残存溶剤量の上限は、40重量%、好ましくは、30重量%である。

## 【0019】

初期乾燥は、耐熱性樹脂溶液に使用する溶媒の沸点より70℃から130℃低い温度で行う必要がある。乾燥温度が（摂氏で表した溶媒の沸点の数値部分-70）℃より高いと、残存溶剤量が10重量%以上にしても、樹脂層の厚み方向での残溶剤のムラが大きくなり、特に樹脂表層の残溶剤量が少なくなるため、後の巻物状での緩和が不十分になり基材にカールが発生する。又、（摂氏で表した溶媒の沸点の数値部分-130）℃より低いと乾燥時間が長くなり、生産性が低下する。

## 【 0 0 2 0 】

初期乾燥方式はロールサポート方式やフローティング方式など、従来公知の方法で行うことができる。また、塗工方法としては、特に限定されるものではなく、従来からよく知られている方法を適用させることができる。ロールコーター、ナイフコーター、ドクター、ブレードコーター、グラビアコーター、ダイコーター、リバースコーターなどにより、塗工液の粘度を調整後、金属箔に直接塗布することができる。適性な溶液粘度としては、25℃でのB型粘度で1から1000ポイズの範囲である。又、塗工に際しては、後に説明する巻物状での加工性を上げる為、金属箔の両端部に未塗工部を残すと好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

本発明において熱処理・脱溶剤時の雰囲気は減圧下、及び／又は不活性ガス雰囲気中で行う必要がある。空気中で行うと樹脂層が劣化、或いは過度に架橋し、基材のカールが大きくなったり、樹脂層の機械的特性が損なわれる。また、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤が所定量残っている状態で空気中や酸素が存在する雰囲気中で熱処理すると、樹脂層の機械的特性のみではなく、樹脂層と金属箔との接着性が低下する。好ましくは2 mmHg程度以下の減圧下、或いは、減圧下で残溶剤率を5重量%以下にしてから、不活性ガス雰囲気中で熱処理する必要がある。より好ましくは、塗布した樹脂層の不溶率を20%以下に保ちながら減圧下で残溶剤率を5重量%以下にし、次いで不活性ガス雰囲気中、さらに高温で熱処理することでカールのない耐熱性に優れるフレキシブル金属積層体を得ることができる。

## 【 0 0 2 2 】

不溶率とは、基材を熱処理・脱溶剤後、金属箔を除いた部分の樹脂層のみをN-メチル-2-ピロリドン中0.5重量%濃度の溶液で100℃、2時間溶解した後の樹脂層の不溶分を示し、実施例で示す数式〔数4〕で示されるものである。

## 【 0 0 2 3 】

熱処理・脱溶剤時の温度や時間の条件は、熱処理・脱溶剤工程終了後、塗布した樹脂層の不溶率が1%～99%、好ましくは、5%～85%になる範囲で行う

。不溶率が1%以下では、半田耐熱などの耐熱性や耐薬品性、特に耐アルカリ性が不十分であり、99%以上では基材のカールが大きくなる。具体的には（摂氏で表した耐熱性樹脂のガラス転移点の数値部分-250）℃の温度から（摂氏で表した耐熱性樹脂のガラス転移点の数値部分+50）℃の温度で行う。

## 【0024】

溶剤の体積収縮に伴って発生する内部応力を巻物状で緩和させながら完全に脱溶剤させるという本発明の趣旨からすると、より高い温度好ましくは溶剤を含まない耐熱性樹脂のガラス転移点より高い温度で熱処理すれば、有効に応力緩和できるということになるが、温度が高すぎると逆に、樹脂が架橋反応しすぎたり劣化反応したりする為、内部ひずみは大きくなり基材のカールは大きくなる。この温度は使用する耐熱性樹脂の種類、即ち、長期耐熱性によるが、本発明においては（摂氏で表した耐熱性樹脂のガラス転移点の数値部分+50）℃の温度以下にする必要がある。又、熱処理・脱溶剤温度が（摂氏で表した耐熱性樹脂のガラス転移点の数値部分-250）℃より低いと基材のカール矯正や不溶率を上げる為の架橋反応に長時間を要し、生産性が低下する。

## 【0025】

本発明においては、溶剤を残した状態で巻き取り、後に熱処理して完全に脱溶剤する為、樹脂溶液の塗布面と非塗布面が接触しない様に巻き取る必要がある。接触しない様にするには、ゆる巻きにしたり、或いは、樹脂溶液を塗布した塗布面を外側にし、積層物に該積層物とは異なる素材のテープをはさみ込む。テープをはさみ込む位置に特に限定はないが、好ましくは、塗布面の樹脂溶液を塗布していない部分に（塗布面両端の未塗工部分）にはさみ込むか、或いは、より好ましくは図-1のごとき積層物両端部の表裏をテープで包み込む様にして巻き取る。テープの素材は熱処理・脱溶剤温度で収縮や軟化、溶融などによって変形しないものを選択すればよいが、好ましくはセルロース、ガラス、カーボン、アラミドなどから作られる織布や不織布などのテープである。テープの厚みは樹脂溶液の塗布厚以上が必要であり、塗布厚以下では、特に残溶剤量が高いと塗布面と非塗布面が接触するため生産性が低下する。又、テープの幅は、5~100mm程度である。5mm以下では、特に包み込む場合に作業性が悪くなり、又、100



mm以上では、脱溶剤効率が悪くなったり、或いは塗工部分に接触する面積が大きくなる為（或いは、未塗工幅を長くとる必要がある為）、塗工面の外観不良などにより収率が低くなる。

## 【0026】

本発明に用いる金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔、スチール箔、及びニッケル箔などを使用することができ、これらを複合した複合金属箔や亜鉛やクロム化合物など他の金属で処理した金属箔についても用いることができる。金属箔の厚みについては特に限定はないが、たとえば、3から50  $\mu$ mの金属箔を好適に用いることができる。

## 【0027】

また、本発明においては、フレキシブル金属積層体の諸特性、たとえば、機械的特性、電気的特性、滑り性、難燃性などを改良する目的で他の樹脂や有機化合物、及び無機化合物を混合させたり、あるいは反応させて併用してもよい。たとえば、滑剤（シリカ、タルク、シリコーン等）、接着促進剤、難燃剤（リン系やトリアジン系、水酸化アルミ等）、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤等）、メッキ活性化剤、有機や無機の充填剤（タルク、酸化チタン、フッ素系ポリマー微粒子、顔料、染料、炭化カルシウム等）、その他、シリコーン化合物、フッ素化合物、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂のような樹脂や有機化合物、或いはこれらの硬化剤、酸化珪素、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化鉄などの無機化合物をこの発明の目的を阻害しない範囲で併用することができる。

## 【0028】

## 【実施例】

以下、実施例により、この発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明は実施例により、特に制限されるものではない。各実施例における特性値の評価方法は以下の通りである。

## 【0029】

対数粘度

ポリマー濃度が 0.5 g/dl となるように N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、その溶液の溶液粘度及び溶媒粘度を 30℃で、ウベローゼ型の粘度管により測定して、下記の式で計算した。

【0030】

【数 1】

$$\text{対数粘度} = \frac{\ln(\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度})}{\text{溶液濃度}}$$

【0031】

#### ガラス転移点

TMA（熱機械分析／理学株式会社製）引張荷重法により本発明のフレキシブル金属積層体の金属箔をエッチング除去した樹脂フィルム層のガラス転移点を以下の条件で測定した。なおフィルムは、窒素中、昇温速度 10℃/分で、一旦、変曲点まで昇温し、その後室温まで冷却したフィルムについて測定を行った。

荷重：1 g

サンプルサイズ：4（幅）×20（長さ）mm

昇温速度：10℃/分

雰囲気：窒素

【0032】

#### 残存溶剤率

JIS K5400により、250℃×1時間の乾燥条件で以下の式より計算した。（金属積層体の残存溶剤率については、250℃×1hrで絶乾後、金属箔をエッチング法により除去することで金属箔の重量を求め、絶乾前の金属積層体重量から金属箔の重量をひき〔樹脂＋溶剤〕の重量を算出し、又、金属積層体の絶乾前後の重量変化から溶剤重量をそれぞれ求め、数式数〔3〕より求めた。

）

【数 2】

$$\text{残存溶剤率} = \frac{\text{溶剤重量(g)}}{\text{樹脂重量(g)} + \text{溶剤重量(g)}} \times 100(\%)$$

【0 0 3 3】

【数 3】

$$\text{残存溶剤率} = \frac{\text{絶乾前金属積層体重量(g)} - \text{絶乾後金属積層体重量}}{\text{絶乾前金属積層体重量(g)} - \text{金属箔重量}} \times 100(\%)$$

【0 0 3 4】

不溶率

成形されたフレキシブル金属積層板の金属箔をエッチング除去した樹脂フィルム層の 0.5 重量% N-メチル-2-ピロリドン溶液を 100℃×2 時間加熱処理し、不溶分を下記の式により計算した。

【数 4】

$$\text{不溶率} = \frac{\text{不溶分の重さ(g)}}{\text{樹脂フィルムの重さ(g)}} \times 100(\%)$$

【0 0 3 5】

基板のカール

フレキシブル金属積層板のカールの曲率半径を求めた（サンプルサイズ；10 cm×10 cm）。

【0 0 3 6】

半田耐熱

フレキシブル金属積層板の金属箔をサブトラクティブ法によりエッチング加工し、幅 1 mm の回路パターンを作成したサンプルを 40℃、85%（湿度）で 5 時間調湿しフラックス洗浄した後、350℃で半田付けを行い、顕微鏡で剥がれや膨れの有無を観察した。

【0 0 3 7】

### 寸法変化率

I P C - F C 2 4 1 で 1 5 0 ℃ × 3 0 分 と 2 0 0 ℃ × 3 0 分、及び 2 5 0 ℃ × 3 0 分の条件で、MD 方向と TD 方向について測定した。

【 0 0 3 8 】

### 接着強度

I P C - F C 2 4 1 で サブトラクティブ法により幅 1 m m の回路パターンを作成したサンプルを引張速度 5 0 m m / 分、引き剥がし角度 9 0 ° で測定した。

【 0 0 3 9 】

### 端裂抵抗

金属箔をエッチング除去した樹脂フィルムから幅 2 0 m m、長さ 2 0 0 m m のサンプルを作成し、J I S - C 2 3 1 8 で測定した。

【 0 0 4 0 】

### 樹脂フィルムの強度、伸度、弾性率

金属箔をエッチング除去した樹脂フィルムから、幅 1 0 m m、長さ 1 0 0 m m のサンプルを作成し、テンシロン引張試験機にて、以下の条件で測定した。

サンプル調湿：4 0 ℃、8 5 %（湿度）× 5 時間

引張速度 2 0 m m / 分

チャック間距離 4 0 m m

【 0 0 4 1 】

### 樹脂フィルムの耐アルカリ性試験

4 0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液に金属箔をエッチング除去した耐熱性樹脂フィルムを 1 0 0 時間浸漬し、浸漬後、十分に水洗・乾燥したサンプルの弾性率を上記の条件で測定した。次いで、浸漬前後の弾性率から、その保持率を求めた。

【数 5】

$$\text{弾性率保持率} = \frac{\text{浸漬後の弾性率}}{\text{浸漬前の弾性率}} \times 100(\%)$$

## 【0042】

耐屈曲性

金属箔をエッチング除去した幅10mmの耐熱性樹脂フィルムをJIS C 5016により、荷重500g、屈曲径0.38mmで測定、フィルムが破断するまでの屈曲回数を求めた。

## 【0043】

合成例1 樹脂Aの合成

反応容器に無水トリメリット酸192g（三菱瓦斯化学株式会社製）、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート（日本曹達株式会社製、オートリジンジイソシアネート）211g（80モル%）、2,4-トリレンジイソシアネート（日本ポリウレタン株式会社製、コロネートT-100）35g（20モル%）、ナトリウムメチラート（和光株式会社製）0.5g、及びN-メチル-2-ピロリドン（三菱化学株式会社製）2.5kgを加え、150℃まで1hrで昇温し、さらに150℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は、1.6でガラス転移点は320℃であった。

## 【0044】

合成例2 樹脂Bの合成

反応容器に無水トリメリット酸192g、1,5-ナフタレンジイソシアネート（住友バイエルウレタン株式会社製、デスモジュール15）157g（75モル%）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（住友バイエルウレタン株式会社製）63g（25モル%）、ジアザビスクロウンデセン（株式会社サンアプロ製）1g、及びN-メチル-2-ピロリドン2kgを加え、170℃まで1hrで昇温して、さらに170℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は、1.4でガラス転移点は356℃であった。

## 【0045】

合成例3 樹脂B-1の合成

反応容器に無水トリメリット酸384g、1,5-ナフタレンジイソシアネート378g（90モル%）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50g（10モル%）、フッ化カリウム（東京化成株式会社製）2.5g、及びN-メ

チル-2-ピロリドン 2 kg を加え、130℃まで1hrで昇温して、さらに130℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は、1.7でガラス転移点は381℃であった

【0046】

#### 合成例4 樹脂B-2の合成

反応容器に無水トリメリット酸 384 g、1,5-ナフタレンジイソシアネート 399 g (95モル%)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 25 g (5モル%)、フッ化カリウム 2.5 g、及びN-メチル-2-ピロリドン 2 kg を加え、100℃まで1hrで昇温して、さらに100℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は、1.8でガラス転移点は390℃であった

【0047】

#### 合成例5 樹脂B-3の合成

反応容器に無水トリメリット酸 384 g、1,5-ナフタレンジイソシアネート 210 g (50モル%)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 251 g (50モル%)、フッ化カリウム 2.5 g、及びN-メチル-2-ピロリドン 1.5 kg を加え、150℃まで1hrで昇温して、さらに150℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は、1.2でガラス転移点は367℃であった

【0048】

#### 合成例6 樹脂A-1の合成

反応容器に無水トリメリット酸 192 g、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート 251 g (95モル%)、2,4-トリレンジイソシアネート 8.7 g (5モル%)、ナトリウムメチラート 0.5 g、及びN-メチル-2-ピロリドン 2.5 kg を加え、150℃まで1hrで昇温して、さらに150℃で5hr反応させた。得られたポリマーの対数粘度は、1.7でガラス転移点は315℃であった。

【0049】

#### 実施例、比較例

合成例で得られた樹脂溶液を18  $\mu$ m圧延銅箔の処理面にコンマコーターを用

いて、両端部を1 c m程度残し（塗工せずに）脱溶剤後の厚みが2 0  $\mu$  mになるように連続的にコーティングした。次いで、長さ2 0 mのフローティング方式の乾燥炉に、表- 1 の乾燥条件になるよう、ライン速度を設定し、連続的に通過させた。得られた金属積層板の残存溶剤率は表- 1 に示す値であった。

このようにして得られた長尺状積層物に実施例1 ~ 8、及び比較例においては、その塗布面の両端に幅が1 c m、厚みが2 0 0  $\mu$  mのガラスクロス製のテープを挟み込み直径3 インチのアルミニウム管に巻き取った。又、実施例9 ~ 1 1においては、長尺状積層物両端の非塗布面に、幅が1 c m、厚みが3 0 0  $\mu$  mのガラスクロス製のテープを挟み込み、直径3 インチのアルミニウム管に巻き取った。又、実施例1 2においては、図- 1 のごときテープを包み込む形にし、塗布面が外側になるように、直径3 インチのアルミニウム管に巻き取った。

次いで、巻き取ったロールを真空乾燥機、或いはイナートオーブンに入れ、表- 1 に示す熱処理・脱溶剤条件で加熱処理した。得られたフレキシブル金属積層体の塗膜中の溶剤は完全に除去されており、特性は表- 2、表- 3 に示すごときものであった。

【0 0 5 0】

【表1】

実施例 比較例	樹脂	初期乾燥条件	初期乾燥後 殘溶剤率	脱溶剤・熱処理条件
実施例1	A	100℃×5分	21%	200℃(減圧)×20hr、260℃×3hr(窒素)
2	A	100℃×5分	19%	200℃(減圧)×20hr、280℃×3hr(窒素)
3	A	100℃×5分	22%	200℃(減圧)×20hr、300℃×3hr(窒素)
4	A	80℃×8分	28%	200℃(減圧)×10hr、280℃×3hr(窒素)
5	A	100℃×5分	20%	200℃(減圧)×10hr、280℃×3hr(窒素)
6	A	110℃×4分	18%	200℃(減圧)×10hr、280℃×3hr(窒素)
7	A	100℃×5分	20%	200℃(減圧)×10hr、300℃×3hr(窒素)
8	B	100℃×5分	20%	200℃(減圧)×10hr、280℃×3hr(窒素)
9	B-1	100℃×5分	21%	200℃(減圧)×30hr、300℃×4hr(窒素)
10	B-2	100℃×5分	19%	200℃(減圧)×30hr、300℃×4hr(窒素)
11	B-3	100℃×5分	19%	200℃(減圧)×30hr、300℃×4hr(窒素)
12	A-1	100℃×5分	20%	200℃(減圧)×30hr、300℃×4hr(窒素)
比較例1	A	100℃×5分	20%	200℃(減圧)×20hr
2	A	150℃×3分	22%	200℃(減圧)×10hr、280℃×3hr(窒素)
3	A	100℃×5分	7%	200℃(減圧)×10hr、280℃×3hr(窒素)
4	A	100℃×5分	20%	180℃(減圧)×20hr

【0051】



【表 2】

実施例 比較例	不溶率 (%)	半田 耐熱性	金属 積層体 カール (cm)	150℃寸法変化率 (%)		200℃寸法変化率 (%)		250℃寸法変化率 (%)	
				MD方向	TD方向	MD方向	TD方向	MD方向	TD方向
実施例 1	2	異常無し	無し	-0.043	-0.045	-0.068	-0.073	-0.095	-0.094
2	10	異常無し	無し	-0.010	-0.029	-0.032	-0.041	-0.088	-0.084
3	76	異常無し	無し	0.023	-0.024	-0.039	-0.040	-0.073	-0.088
4	9	異常無し	無し	-0.008	-0.001	-0.033	-0.036	-0.059	-0.066
5	10	異常無し	無し	0.025	0.021	-0.036	-0.036	-0.093	-0.094
6	10	異常無し	無し	-0.037	0.008	-0.045	-0.052	-0.094	-0.089
7	76	異常無し	無し	-0.039	-0.039	-0.041	-0.048	-0.088	-0.088
8	10	異常無し	無し	-0.009	-0.023	-0.036	-0.059	-0.074	-0.082
9	22	異常無し	無し	-0.008	-0.001			-0.048	-0.054
10	28	異常無し	無し	-0.022	-0.020			-0.049	-0.052
11	35	異常無し	無し	-0.030	-0.036			-0.073	-0.085
12	29	異常無し	無し	-0.029	-0.031			-0.071	-0.079
比較例 1	1>	膨れ、割がれ	15.0	-0.054	-0.054	-0.101	-0.123		
2	10	異常無し	5.5	-0.049	-0.056	-0.101	-0.113		
3	10	異常無し	13.0	-0.063	-0.079	-0.112	-0.136		
4	1>	膨れ、割がれ	14.0	-0.035	-0.023	-0.105	-0.140		

【0052】

【表3】

実施例 比較例	接着強度 (g/mm)	端裂抵抗 (Kg)	強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	伸度 (%)	弾性率 (Kg/mm <sup>2</sup> )	薬性薬保持率 (アルカリ浸漬後、%)	耐屈曲性 (回)
実施例1	114	21	43	53	728	69	10520
2	97	20	43	60	614	81	11210
3	111	21	34	45	619	91	6350
4	105	22	41	61	616	72	8820
5	91	22	36	60	621	83	8950
6	115	27	37	57	625	86	10310
7	105	19	35	53	611	91	6110
8	145	20	42	56	609	87	3470
9	89	20	24	11	483	41	6850
10	87	21	25	22	454	43	6400
11	101	23	15	39	367	48	5720
12	111	24	39	46	711	96	6920
比較例1	119	20	35	41	681	39	-
2	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-
4	115	20	-	-	-	-	-

【0053】

## 【発明の効果】

上述したように、本発明のフレキシブル金属積層体は、金属箔に耐熱性樹脂溶液を塗布、乾燥した後、一旦巻き取り、さらに脱溶剤しながら熱処理している為、カールや寸法変化率に優れ、耐熱性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）にも優れ

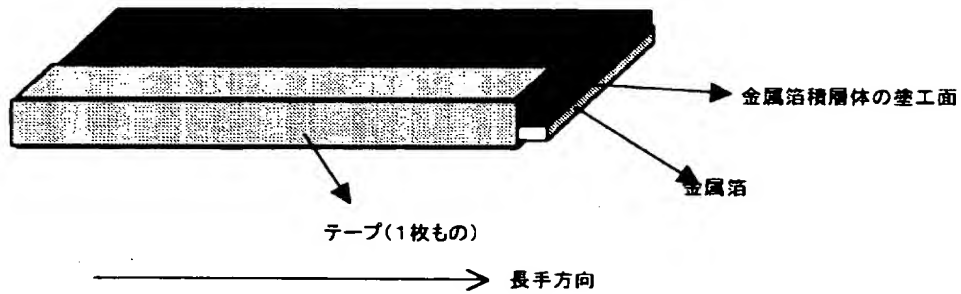
る為、工業的に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の金属箔積層体の巻き取り状態の概略図

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】耐熱性樹脂溶液を金属箔に直接塗布、乾燥することで耐熱性、寸法安定性、接着性、耐薬品性、耐アルカリ性などに優れ、かつカールのないフレキシブルプリント基板用の金属積層体を安価に製造する。

【解決手段】金属箔の片面に、耐熱性、寸法安定性、接着性、耐薬品性、耐アルカリ性などに優れたポリイミド樹脂溶液を一定量以上の溶剤を残したまま塗布し、塗布後、脱溶剤と樹脂の架橋反応をコントロールしながら熱処理することにより、樹脂フィルム層をロール状で応力緩和させることにより、フレキシブルプリント基板用の金属積層体を製造する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名	東洋紡績株式会社